

BLENDING POLYOL ESTER LUBRICANTS FOR REFRIGERANT HEAT TRANSFER FLUIDS

Publication number: JP2001506672T

Publication date: 2001-05-22

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **C09K5/04; C10M105/34; C10M105/38; C10M171/00; C10N30/00; C10N30/02; C10N30/04; C10N30/06; C10N30/08; C10N30/10; C10N30/12; C10N40/30; C09K5/00; C10M105/00; C10M171/00; (IPC1-7): C10M105/34; C09K5/04; C10M105/38; C10N30/00; C10N40/30**

- european: C09K5/04B4B; C10M105/38; C10M171/00R

Application number: JP19970501128T 19960606

Priority number(s): US19950482453 19950607; WO1996US08584 19960606

Also published as:



WO9640848 (A)
EP0830442 (A1)
EP0830442 (A4)
EP0830442 (AC)
BR9608452 (A)

more >>

Report a data error h

Abstract not available for JP2001506672T

Abstract of corresponding document: **WO9640848**

An ester blend, including an ester having neopentylglycol and a source of 2-ethylhexanoic acid as its reactive components and an ester having pentaerythritol and a source of 2-ethylhexanoic acid as its reactive components, is especially effective as a lubricant for chlorine-free fluorocarbon refrigerant heat transfer fluids, particularly Refrigerant 134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-506672

(P2001-506672A)

(43) 公表日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

ターマコード* (参考)

C 1 0 M 105/34

C 1 0 M 105/34

C 0 9 K 5/04

C 0 9 K 5/04

C 1 0 M 105/38

C 1 0 M 105/38

// C 1 0 N 30:00

30:02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-501128
 (86) (22) 出願日 平成8年6月6日 (1996.6.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成9年12月8日 (1997.12.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US96/08584
 (87) 国際公開番号 WO96/40848
 (87) 国際公開日 平成8年12月19日 (1996.12.19)
 (31) 優先権主張番号 08/482, 453
 (32) 優先日 平成7年6月7日 (1995.6.7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, J P, KR, MX, SG

(71) 出願人 ヘンケル コーポレーション
 アメリカ合衆国, ペンシルバニア州
 19406, ガルフ ミルズ, ルネサンス プ
 ルヴァード 2500, スイート 200
 (72) 発明者 シュナー, ニコラス, イー.
 アメリカ合衆国, オハイオ州 シンシナテ
 イ, マウント アルバーノ ロード 4347
 (74) 代理人 弁理士 小野 由己男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 冷却伝熱溶液用の混合ポリオルエステル潤滑剤

(57) 【要約】

反応成分としてネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサ
 サン酸のソースを有するエステルと、反応成分としてペン
 タエリトリオールと2-エチルヘキササン酸のソースを有
 するエステルとを含むエステルブレンドは、無塩素フル
 オロカーボン冷却伝熱溶液、特に冷却材134a (1,1,1,2-
 テトラフルオロメタン) の潤滑剤として特に有効であ
 る。

FP05-0045
0000-NM
05.6.14
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

1. 潤滑剤組成物であって、本質的に、

前記組成物の全重量の約30～90パーセントの、反応成分としてネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸のソースとを有するエステル（A）と、

前記組成物の全重量の10～70パーセントの、反応成分としてペンタエリトリトールと2-エチルヘキサン酸のソースとを有するエステル（B）とを含むエステルブレンドからなる潤滑剤組成物。

2. 50～85重量パーセントのエステル（A）と、15～50重量パーセントのエステル（B）とを含む請求項1の潤滑剤組成物。

3. 70～85重量パーセントのエステル（A）と、15～30重量パーセントのエステル（B）とを含む請求項1の潤滑剤組成物。

4. 調整潤滑剤であって、本質的に、

少なくとも約90重量パーセントの請求項1の潤滑剤組成物と、

前記残量の、酸化耐性・熱安定性改善剤、腐食防止剤、金属不活性剤、潤滑剤用添加剤、粘性率改善剤、フロック点・流動点降下剤、洗浄剤、分散剤、発泡促進剤、消泡剤、摩耗防止剤、極圧抵抗添加剤からなる群より選ばれる1種類以上の添加剤と

からなる調製潤滑剤。

5. 調整潤滑剤であって、本質的に、

少なくとも約90重量パーセントの請求項3の潤滑剤組成物と、

前記残量の、酸化耐性・熱安定性改善剤、腐食防止剤、金属不活性剤、潤滑剤用添加剤、粘性率改善剤、フロック点・流動点降下剤、洗浄剤、分散剤、発泡促進剤、消泡剤、摩耗防止剤、極圧抵抗添加剤からなる群より選ばれる1種類以上の添加剤と

からなる調製潤滑剤。

6. 冷却機能溶液であって、本質的に、

ペンタフルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタン、テトラフルオロエタンおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも

85重量パーセントの主伝熱溶液と、

前記残量の請求項1に記載の潤滑剤組成物と
からなる冷却機能溶液。

7. 冷却機能溶液であって、本質的に、

ペンタフルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタン、
テトラフルオロエタンおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも

85重量パーセントの主伝熱溶液と、

前記残量の請求項3に記載の潤滑剤組成物と
からなる冷却機能溶液。

8. 冷却機能溶液であって、本質的に、

ペンタフルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタン、
テトラフルオロエタンおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる少なくとも

85重量パーセントの主伝熱溶液と、

前記残量の請求項4に記載の潤滑剤組成物と
からなる冷却機能溶液。

9. ペンタフルオロエタン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1-トリフルオロエタン
、テトラフルオロエタンおよびそれらの混合物からなる群より選ばれる少なくと
も85重量パーセントの主伝熱溶液と、

前記残量の請求項5に記載の潤滑剤組成物と
からなる冷却機能溶液。

10. 前記主伝熱溶液は1,1,1,2-テトラフルオロエタンである、請求項6に記載

の冷却機能溶液。

11. 前記主伝熱溶液は1,1,1,2-テトラフルオロエタンである、請求項7に記載
の冷却機能溶液。

12. 前記主伝熱溶液は1,1,1,2-テトラフルオロエタンである、請求項8に記載
の冷却機能溶液。

13. 前記主伝熱溶液は1,1,1,2-テトラフルオロエタンである、請求項9に記載
の冷却機能溶液。

14. 伝熱溶液の環式圧縮、液化、膨張、蒸発のサイクルからなる冷却機の運転方法であって、

本質的に、前記伝熱溶液は、少なくとも85重量パーセントの1,1,1,2-テトラフルオロエタンと、前記残量の請求項1に記載の潤滑剤組成物とからなる、冷却機の運転方法。

15. 伝熱溶液の環式圧縮、液化、膨張、蒸発のサイクルからなる冷却機の運転方法であって、

本質的に、前記伝熱溶液は、少なくとも85重量パーセントの1,1,1,2-テトラフルオロエタンと、前記残量の請求項3に記載の潤滑剤組成物とからなる、冷却機の運転方法。

16. 伝熱溶液の環式圧縮、液化、膨張、蒸発のサイクルからなる冷却機の運転方法であって、

本質的に、前記伝熱溶液は、少なくとも85重量パーセントの1,1,1,2-テトラフルオロメエタンと、前記残量の請求項4に記載の潤滑剤組成物とからなる、冷却機の運転方法。

17. 伝熱溶液の環式圧縮、液化、膨張、蒸発のサイクルからなる冷却機の運転方法であって、

本質的に、前記伝熱溶液は、少なくとも85重量パーセントの1,1,1,2-テトラフルオロエタンと、前記残量の請求項5に記載の潤滑剤組成物とからなる、冷却機の運転方法。

【発明の詳細な説明】**冷却伝熱溶液用の混合ポリオルエステル潤滑剤****関連出願の相互参照**

この出願は、1992年6月3日にアメリカ合衆国を指定国に含んで出願された係属中の国際特許出願No. P C T / U S 92/04438の継続出願であり、その全ての開示内容は、明示的な記述に反する記載内容を除いて参照内容として含むものとする。

発明の背景**発明の分野**

この発明は、ポリオルエステル潤滑剤ベースストック（完成度の高い潤滑剤として使用される場合がある）、主伝熱溶液とともに、本発明に係る潤滑剤を含む冷却機能溶液、および冷却装置におけるこれらの材料の使用方法に関する。潤滑剤および潤滑剤ベースストックは、一般に、ほとんど全てのハロゲン化炭素冷却剤との併用に適しており、特に、ペンタフルオロエタンや1,1-ジフルオロエタンや1,1,1-トリフルオロエタンや1,1,1,2-テトラフルオロエタン等の伝熱溶液を含有する実質的に無塩素のフルオロ系化合物との併用に適している。

関連技術の説明

無塩素伝熱溶液は、冷却および空気調和システムに使用されるのが望ましい。なぜなら、それらの大気中への放出は、近年一般的に使用されているクロロフルオロカーボン（例えば、トリクロロフルオロメタンやジクロロジフルオロメタン等）伝熱溶液よりも環境への悪影響が少ないからである。しかし、採算的に妥当な潤滑剤がないため、無塩素冷却伝熱溶液の工業的使用は広く普及しなかった。最も望ましい伝熱溶液の一つである1,1,1,2-テトラフルオロエタン（業界では、冷却剤134a、略してR134aとしてよく知られる）についても同様のことがいえる。他のフルオロ置換エタンも有効な伝熱溶液である。

以下の特許および特許公開公報は、無塩素フルオロ系化合物を含有する有効な

伝熱溶液を含む冷却潤滑剤として、ポリオルエステルの多くの一般類および特定例を開示している：US 4,851,144、UK 2 216 541、US 5,021,179、US 5,096,606、WO 90/12849 (Lubrizol)、EP 0 406 479 (Kyodo Oil)、EP 0 430 657 (Asha

i Denka KK)、EP 0 435 253 (Nippon Oil)、EP 0 445 610, 445 611 (Hoechst AG)、EP 0 449 406 (Tonen Corp)、EP 0 458 584 (Unichema Chemie BV)、EP 0 485 979 (Hitachi)。

現在使用されている多種多様な冷却装置において最適効果を生むために、冷却潤滑剤は、広範囲の粘性および他の物理的・化学的特性を備えていなければならない。

例えば、従来の家庭用冷蔵庫は、一般に比較的小さくかつ十分に絶縁された空間内の冷却温度を維持するように設計されている。このため、一般に低出力コンプレッサーがこのような冷蔵庫に使用されており、通常運転温度で比較的低い粘性を有する潤滑剤がこのような用途に適當である。低粘性潤滑剤が運転効率の点で好ましい。なぜならば、他の要因が同じであるとき、低粘性潤滑剤からなる冷却機能溶液は、その低粘性冷却機能溶液の循環を促進して消費電力を減少させるからである。電力料金の値上がりを受けて、消費者は家庭用器具により高い効率性を求めている。

これとは対照的に、自動車の空気調和器や業務用冷却システムでは、その運転条件がさらに厳しいことから比較的高い粘性の潤滑剤が必要となる。

低出力コンプレッサーにおいても、運転中に潤滑が必要な冷却機械部品の表面から過度に潤滑剤が枯渇することを避けるため、かつ、冷却システムのコンプレッサーや他の可動部材の無負荷運転中に冷却機械部品の表面が冷却機能溶液に浸らないようにするために、ある程度の最低粘度は必要である。

また、冷却機能溶液の冷却剤と潤滑剤の相互混和性は非常に重要である。潤滑剤は高温や低温で冷却剤から分離してはならない。潤滑剤と冷却剤との混和性が低ければ、冷却システムの可動部材は潤滑が不足して動かなくなることがある。

さらに、冷却システム用の潤滑剤は、加水分解に対する高い安定性を有し、かつ、冷却機械部品を腐食せず広範囲な温度にわたり冷却剤と化学的に反応しないものでなければならない。冷却潤滑剤の加水分解に対する安定性は極めて重要で

ある。加水分解に対して不安定なエステル潤滑剤は、コンプレッサー内に存在する水分と反応する傾向があり、腐食をもたらす酸性物質を生成し、コンプレッサ

一の適切な運転に支障をきたす場合がある。関連する問題点として、潤滑剤における未反応酸の相対量があげられる。この点については、0.2AV以下の酸価を有する潤滑剤でも、腐食をおこしたり、コンプレッサーの有効性を妨げる場合がある。したがって、エステル潤滑剤ベースストックは、加水分解安定性テストによる測定において、0.2AV以下の酸価を有し、好ましくは0.1AV以下、さらに好ましくは、0.08以下、0.06以下、0.05以下、0.04以下、0.03以下、0.02以下、0.01以下と酸価が小さくなるほどよりいっそう好ましい。

多くの国の法律において、いかなる新しい化学薬品も一般使用として合法的に販売する前に安全性テストを行わなければならない、新しい混合物を反応させることにより得られたいかなる製品も通常新たな化学薬品として規定される。したがって、ポリオルエステルからなる様々な混合物は、このような法律が施行されている国で合法的に販売するためには、各混合物ごとに多大な費用をかけて法規上の承認をとらなければならない。このような法規上のシステムの一つに、“European EINCES registry”がある。したがって、冷却用の潤滑剤を系統立てて述べる際には、特性が十分確認された既知の化学物質を使用するのが望ましい。特に、異なる式で示された化学薬品は法規上の承認を得るための法的要件を免除される場合があるので、すでに公的規制機関の承認を得ているものを使用するのが望ましい。つまり、新しい化学薬品として法的に分類される混合物に比べて、要求される試験範囲が狭く、それゆえ費用を抑えられるからである。よって、技術的および経済的動機から、可能な限り最小数の化学成分を混合して潤滑剤使用に求められる広範囲条件のほとんど全てに適した潤滑剤ベースストックを提供する。

本発明の目的は、無塩素冷却剤用の潤滑油、特に、広範囲の温度下で冷却剤と混合可能であるが反応しない1,1,1,2-テトラフルオロエタン冷却剤を提供することである。本発明の他の目的は、加水分解安定性が良好で未反応酸の濃度が非常に低く、調整された粘性範囲を有する潤滑剤を提供することである。本発明のさらなる目的は、登録された化学薬品、または商業用途として承認されているもの

、つまり、市販前承認を得るためにほとんど労力と費用がかからない化学薬品の混合物から潤滑剤を製造することである。

発明の概要

必要な粘性グレードを有し、かつ、広範囲な温度で無塩素フルオロカーボン冷却剤に対して非常に安定であり高品質なエステル潤滑剤が得られることが判明した。また、これらのエステルは、優れた加水分解安定性を有し遊離酸濃度が低いものである。これらのエステルは、以下に述べる登録化学薬品“EIBCES”から生成されたエステルを選択して混合することによって得られる。

本発明の潤滑剤組成物は、この組成物の全重量の約30～90パーセントの、反応成分としてネオペンチルグリコールと2-エチルヘキサン酸のソースとを有するエステル(A)と、前記組成物の全重量の10～70パーセントの、反応成分としてペンタエリトリールと2-エチルヘキサン酸のソースとを有するエステル(B)とを含むエステルブレンドから本質的になる。

上記潤滑剤組成物は、好ましくは、50～85重量パーセントのエステル(A)と15～50重量パーセントのエステル(B)とを含み、特に、70～85重量パーセントのエステル(A)と15～30重量パーセントのエステル(B)とを含むことがより好ましい。

上記エステルブレンドは、上述のごとく使用されるか、もしくは、最終用途によっては一種またはそれ以上の添加物を混入させて混成潤滑剤としてもよい。

本発明のエステルブレンドは、伝熱溶液、特に、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(R-134a)を含む種々の無塩素フルオロ族とともに、冷却機能溶液の成分として使用されるのが特に有効である。

本発明の冷却機能溶液は、伝熱溶液を環式圧縮、液化、膨張、および蒸発のサイクルを有する冷蔵庫に使用すると優れた効果を奏する。

発明の詳細な説明

特許請求の範囲および実施例を除いて、また特にことわらない限り、原材料の量または反応および/または使用の条件を示す記載中の全ての数量は、発明の最

も広い範囲を定義するために「約」を付けて表現することとする。しかしながら、記載された厳密な量に相当する境界範囲内において本発明を実施するのが通常好ましい。

本発明の潤滑剤化合物に混合されている各エステルは、酸同士を反応させる以外に、酸無水物や塩化アシルや酸のエステル等の酸誘導体を反応させることによって同じエステルを得ることが可能である。一般に、経済的理由で酸が好ましいのでここに例示する。なお、酸との反応により規定するエステル類は、アルコール類とその対応する酸誘導体とを反応させることによっても同様に良好に得ることができるものである。この明細書でいう「2-エチルヘキサン酸のソース」とは、対応する酸無水やハロゲン化アシルやエステル誘導体のみならず、酸それ自体をも指称するものである。

ネオペンチルグリコールのエステル（“NPG”と略す）を2-エチルヘキサン酸（“EHA”と略す）と共に用いると、少なくとも -55°C から 80°C までの温度範囲で、ほとんど全てのフルオロカーボン冷却剤と全ての割合で混合可能であることから、混合ストックとして大変有用であることが実験的に証明された。また、このエステルは他の粘性が高くかつ溶解性を低くしたポリオルエステルを溶解することができる。このエステルの別の有効な特性は、このエステルに混合可能な他のタイプの混合ストックの粘性を効果的に下げて、1分子中の炭素数が5未満のエステルと比べて実質的に腐食を起こしにくいことである。しかしながら、通常このようなエステルの粘性は冷却機械部品にとって望ましい値よりも低くなる。

望ましい粘性範囲（たとえば、 40°C で約10~40センチストーク）は、決して最高とは言えない粘性を有する上記のNPG-EHAエステルと、それより好ましい粘性を有するペンタエリトリール（“PE”）から生成されたエステルとEHAとを混合することにより得られる。しかしながら、最後に例示したエステルは、NPG-EHAエステルほど混合性はよくない。

なお、本発明の潤滑剤組成物を生成するエステルの反応成分に関して、望ましいアルコール類と酸類のみが明らかに規定されるが、技術用または産業用グレード製品に通常存在する種類の不純物は、多くの場合ある程度許されるものとする。

る。例えば、“工業用のペンタエリトリール”（PE）は、通常、10~15重量%のジペンタエリトリール（“DPE”）及び0~3重量%のトリペンタエリトリ

ール（“TPE”）とともに、およそ85～90重量%のモノ-PEを含有しており、多くの場合、高品質なエステル類を生成するのに非常に良好である。また、“市販のネオペンチルグリコール”（NPG）は、通常3重量%の不純物を含んでいる。同様に、市販の2-エチルヘキサン酸（EHA）は、通常、およそ2重量%の不純物を含んでいる。

実際に、アルコール（類）と酸（類）との間の反応において、各エステルの反応剤はもし反応混合液に最初に投入された酸の量が、酸と反応するアルコール相当量を越える10～25重量%過量の酸相当量を得るに十分であるなら、上記反応をより効率よく進行させるとが判明した。（この明細書にいう「酸相当量」とは、1g等価カルボキシル基を含有する量とする、また「アルコール相当量」とは、1g等価水酸基を含む量とする。）実際に反応した酸とアルコールの混合液の組成は、アシル基の含量についての生成エステル混合液の分析で判明する。

この発明では、エステル混合成分の作成において、反応させる酸（類）は反応させるアルコール（類）や生成エステル（類）よりも低い温度で沸騰する。この条件下、蒸留によるエステル化反応後、残留する過剰酸の大半を取り除くことが好ましく、1～5トールの低圧が最も好ましい。

このような真空蒸留の後、得られた生成物はこの発明に係る潤滑剤混合ストックとしてしばしば使用できる。さらなる精製が必要な場合、初回の真空蒸留後の生成物の遊離酸の含有量を、たとえば米国特許No. 3, 485, 754に教示されたような方法または生石灰やアルカリ金属の水酸化物やアルカリ金属炭酸塩等の適当なアルカリ金属を用いて中和させることによって、エポキシエステルによる処理でさらに減少させてもよい。

エポキシエステルによる処理が行われる場合、過剰なエポキシエステルは、非常に低い圧力下での2回目の蒸留によって取り除かれるかもしれないが、上記エポキシエステルと残留酸との反応生成物はそのまま製品に残留するかもしれない。アルカリ中和法を精製法として用いる場合、上記生成物を潤滑剤エステル混合の作成に使用する前に、アルカリで中和された未反応過剰脂肪酸を取り除くため

に水で洗浄するのが非常に好ましい。

この発明に係るエステルベースストックは、本質的には、約30～90重量%のNP G-EHAエステル（A）と、10～70重量%のPE-HHAエステル（B）とからなる。付加的および個別的には、この発明に係る混合ストックが10から32までのISOグレードの混合物が2つの混合ストックから得られるように選択することが好ましい。

他の使用条件下では、ここで記載されたエステル混合物は完成度の高い潤滑剤としてうまく機能する。しかし、一般的に完成度の高い潤滑剤は添加剤として業界で通常知られる他の原材料を含んでいる。例えば、酸化耐性・熱安定性改善剤、腐食防止剤、金属不活性剤、潤滑剤用添加剤、粘性率改善剤、フロック点・流動点降下剤、洗浄剤や分散剤、発泡促進剤や消泡剤、摩耗防止剤、極圧抵抗剤等がある。多くの添加剤は、摩耗防止と極圧抵抗特性の両方を兼ね備えるかまたは金属不活性剤と腐食防止剤の両方の機能を有する。全ての添加剤は、好ましくは混合された潤滑剤全体の8重量%を超えず、5重量%を超えないことが好ましい。

前述の添加剤類の効果的な量は、一般に抗酸化化合物では0.01～5%、腐食防止成分では0.01～5%、金属不活性成分では0.001～0.5%、潤滑剤用添加剤では0.5～5%、粘性率改善剤およびフロック点・流動点降下剤では0.01～2%、洗浄剤および分散剤では0.1～5%、発泡促進剤および消泡剤では0.001～0.1%、摩耗防止剤および極圧抵抗成分では0.1～2%である。上記全ての割合は、重量濃度で示されており、全潤滑剤組成に基づいている。なお、特別な状況下では、前述の添加剤の含有量を増減させた方が好適な場合があり、また各添加成分のタイプに応じて単一成分または混合体として使用してもよい。また、以下に示す例は単なる例示にすぎず、添付の特許請求の範囲によって示すものを除き限定的に解釈されるものではない。

酸化耐性・熱安定性改善剤の適切な例としては、ジフェニルー、ジナフチルー、フェニルーナフチルアミン等があり、ここでフェニル及びナフチル基は置換することができる。例えば、N, N'-ジフェニルフェニレンジアミンやp-オクチルジフェニルアミンやp, p'-ジオクチルジフェニルアミンやN-フェニル-1-ナフチル

アミンやN-フェニル-2-ナフチルアミンやN-(p-ドデシル)-フェニル-2-ナフチルアミンやジ-1-ナフチルアミンやジ-2-ナフチルアミンや、N-アルキルフェノチアジン、イミノ(-ビスベンジル)等のフェノチアジンや、6-(t-ブチル)フェノール、2,6-ジ(t-ブチル)フェノール、4-メチル-2,6-ジ(t-ブチル)フェノール、4,4'-メチレンビス(-2,6-ジ(t-ブチル)フェノール)等の束縛フェノール等があげられる。

銅金属不活性剤の適切な例としては、イミダゾール、ベンズアミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2,5-ジメルカプトチアジアゾール、サリチリジンプロピレンジアミン、ピラゾール、ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール、2-メチルバンザミダゾール、3,5-ジメチルピラゾール、メチレンビス-ベンゾトリアゾール等があげられる。なかでも、ベンゾトリアゾール誘導体がより好ましい。

さらに一般的な金属不活性剤及び/又は腐食防止剤の他の例として、有機酸やそれらのエステル、金属塩、無水化合物（例えば、N-オレイルサルコシン、ソルビットモノオレイン酸塩、ナフテン酸鉛、ドデセニルコハク酸とその部分エステルと部分アミド、4-ノニルフェノキシ酢酸）第一、第二、第三脂肪族系・シクロ脂肪族系アミン・有機・無機酸のアミン塩（例えば、油溶性アルキルアンモニウムカルボキシレート）、複数の化合物からなる複素環式窒素（例えば、チアジアゾール、置換イミダゾリン、オキサゾリン）、キノリン、キノン、アントラキノ、プロピルガレート、バリウムジノニルナフタレンスルホネート、アルケニル無水コハク酸またはアルケニルコハク酸のエステルやアシド誘導体、ジチオカルバメート、ジチオリン酸塩、アルキル酸リン酸塩とそれらの誘導体のアミン塩等があげられる。

潤滑剤用添加剤の適切な例としては、エステル、アミン、イミダゾリン、ホウ酸塩等の脂肪酸の長鎖誘導体や天然油等があげられる。

粘性率改善剤の適切な例としては、ポリメタクリル酸、ビニルピロリドンとメタクリル酸との共重合体、ポリブテン、スチレン-アクリル酸共重合体等があげられる。

フロック点および/または流動点降下剤の適切な例としては、メタクリル酸-

エチレンービニルアセテート三元重合体等のポリメタクリル酸、アルキレートナフタレン誘導体、ナフタレンまたはフェノールと尿素とのフリーデル・クラフト触媒縮合物等があげられる。

洗浄剤および/または分散剤の適切な例としては、ポリブテニルコハク酸アミド、ポリブテニルホスホン酸誘導体、長鎖アルキル置換芳香族スルホン酸及びそれらの塩、アルキルスルフィドのメチル塩、アルキルフェノールのメチル塩、アルキルフェノールとアルデヒドとの縮合物のメチル塩等があげられる。

消泡剤の適切な例としては、シリコン重合体と一部のアクリル酸等があげられる。

発泡促進剤の適切な例としては、消泡剤として使用されるシリコン重合体とは異なる分子構造を有するシリコン重合体等があげられる。

摩耗防止剤と極圧抵抗剤の適切な例としては、硫化脂肪酸や脂肪酸エステル（例えば、硫化オクチルタレート）；硫化テルペン；硫化オレフィン；有機ポリ硫化物；アミンリン酸塩、アルキル酸リン酸塩、ジアルキルリン酸塩、アミンジチオリン酸塩、トリアルキル・トリアリホスホロチオネート、トリアルキル・トリアリールホスフィン、ジアルキル亜リン酸塩、リン酸モノヘキシルエステルのアミン塩、ジノニルナフタレンスルホン酸のアミン塩、トリフェニルリン酸塩、トリナフチルリン酸塩、ジフェニルクレジル・ジクレジルフェニルリン酸塩、ナフチルジフェニルリン酸塩等を含む有機リン酸誘導体；トリフェニルホスホロチオネート；アンチモンジアルキルジチオカルバメート等のジチオカルバメート；塩素化及び/又はフッ化炭化水素、キサントゲン酸塩等があげられる。

運転中のある条件下では、フルオロカーボン冷却機能溶液に用いると有効であるとされてきた従来の多くの潤滑剤ベースストックの優れた成分であるポリエーテルポリオール型の潤滑剤は決して最も安定したものではなく、一部の有用な潤滑剤用添加剤とは互換性が不十分である。したがって、この発明の一実施例において、潤滑剤ベースストック及び潤滑剤は、実質的にこのようなポリエーテルポリオールを含まないことが好ましい。この明細書にいう「実質上含まない」とは、組成物中のポリエーテルポリオールの含有量が約10重量%以下、好ましくは2.

6重量%、さらに好ましくは1.2重量%であることを意味する。

本発明の重要な一実施例は、この発明に係るフルオロカーボン等の適切な伝熱

溶液と混合潤滑剤とからなる冷却機能溶液である。上記冷却機能溶液と上記混合潤滑剤は、化学的特性を有し、かつ、上記冷却機能溶液はそれが使用されている冷却装置の運転中の使用温度の全範囲にわたり、均質のまま、すなわち、視覚で確認できる層分離や混濁がないような相互比率で両者が存在することが好ましい。上記使用温度の範囲は、 -60°C ～ 175°C に及ぶことがある。その機能溶液が、 $+30^{\circ}\text{C}$ でも単一層であるなら適切であるが、40、56、71、99、 100°C に至るまでその単一層状態が維持されるならばなおいっそう好ましい。同様に、その機能溶液組成物が、 0°C に冷却された時に単一層のままであるならば適切であるが、その単一層状態が -10°C 、 -20°C 、 -30°C 、 -40°C 、 -55°C でも維持されたならば、なおいっそう好ましい。無塩素ハイドロフルオロカーボン伝熱溶液との単一層混合液は、上述の混合エステルと広い温度範囲でこのような単一層状態がもっとも得やすい最も好ましいエステル混合液を用いて得られる場合が多い。なお、混合液がこのような単一層状態を示すために、混合ストック自身もそのような状態である必要はない。例えば、PEとEHAとのエステルは、 -31°F (-35°C) 以下で冷却剤134aとは混合できないが、47.24重量%のこのエステルと、57.76重量%のNPGとEHAとのエステルとの混合は、非常に低い温度でもR134aと単一層状態を示す。

1つの機能溶液を生産するためにどれくらいの量の潤滑剤を伝熱溶液と混合させるか正確に予測することは難しいので、潤滑剤組成物が上記の温度範囲で上記伝熱溶液と全ての比率において単一層を形成するものであれば最も好ましい。しかしながら、これは、非常に厳しい要件であり、通常、この発明に係る潤滑剤を1重量%含む機能溶液混合液であって、全ての温度範囲で単一層状態であれば十分である。潤滑剤を2、4、10、15重量%の割合で含む各混合液がある温度範囲で単一層状態であれば、含有量が多いほどより好ましいものとなる。

一方、単一層状態が要求されない場合もある。以下の記述において、二つの層が形成されているが、少なくとも中程度に機械的に攪拌しても安定状態を保つこ

とができる程度の均一な分散状態に容易に混合できる場合に対する表現である「全ての比率で混合できる」以外は、冷却潤滑剤技術およびこの明細書では「混合できる」を用いる。

冷却（その他の）コンプレッサーは、冷却機能溶液と潤滑剤とからなる混合できる混合液によって十分に作動するよう設計されている。一方、凝集または著しい濃縮を起こし2つ以上の層を形成する混合液は不適であり、ここでは「混合できない」ものとする。

本発明の別の重要な実施例は、この発明にかかる潤滑剤ブレンドの使用に関するもので、総合的な潤滑剤または潤滑剤ベースストックとして、または、潤滑剤が冷却機能溶液と接触するような方法で冷却機械部品の作動に必要な潤滑剤として使用することができる。

一般に、この発明に係る粘性の範囲及び好ましい範囲と潤滑剤組成物の温度による粘性の変化は、伝熱溶液（特に、フルオロカーボン及び/又はクロロフルオロカーボン伝熱溶液）とともに冷却システムで使用される潤滑剤に関して業界で確立されたものと同じである。一般に、この発明に係る潤滑剤は、国際標準化機構（ISO）の粘性グレード（10～32）を有している。ISO粘性グレードの粘性範囲の一部を表1に示す。

表1

40°Cでの粘性範囲 (単位：センチストローク)		
ISO粘性グレード	最小	最大
2	1.98	2.42
3	2.88	3.53
5	4.14	5.06
7	6.12	7.48
10	9.00	11.0
15	13.5	16.5
22	19.8	24.2
32	28.8	35.2
46	41.4	50.6
68	61.2	74.8
100	90.0	110.
150	135.	165.
220	198.	242.
320	288.	352.
460	414.	506.
680	612.	748.
1000	900.	1100.
1500	1350.	1650.

本発明の実施は以下の実施例や比較例によってさらに理解されるであろう。

一般的なエステル合成法

反応させるアルコールと酸を、ジ酢酸ジブチルスズエステル、スズシュウ酸塩、リン酸および／またはテトラブチルチタン酸塩等の適当な触媒とともに、攪拌具と温度計と窒素スパーキング手段とコンデンサとリサイクルトラップとを備えた丸底フラスコの中に投入した。酸を上記アルコールよりも約15%モル多く投入した。触媒の量は、反応させる全ての酸及びアルコールの重量の0.02～0.1重量%であった。

反応混合液は、220°C～230°Cの温度に加熱され、反応により生じた水分は上記トラップに集められ、一方、還流する酸は上記反応混合液に戻された。1時間に反応混合液初期量の8～12%の還流比率を達成するために、上記反応混合液の上方で部分的真空状態が維持された。

上記反応混合液は、水酸基数を測定するために時々サンプリングされ、水酸基数が混合液1gあたり50mg以下になった後、温度を反応温度に維持しながら、過剰酸の大部分を使用装置で可能な最上の真空（約1.05トールの残留圧に相当）の

状態にして、蒸留により除去した。その後、上記反応混合液は冷却され、必要に応じて石灰や水酸化ナトリウムやエポキシエステルで処理して残留酸度は残らず除去された。得られた潤滑剤または潤滑剤ベースストックを、混合や層親和性試験の前に乾燥し、濾過した。

層親和性試験の一般的方法

テストされる潤滑剤 1 ミリリットル (“ml”) を熱衝撃抵抗性を有する容積測定目盛り付きのガラス試験管(直径 17 ミリメートル “mm”, 長さ 145 mm)内に注入する。その後試験管に栓をして、 $-29^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ に保持された冷却バスに投入する。試験管と内容物がこの冷却バス中で平衡状態となった後、試験管中の内容物の層分離を確かめるために目視検査を行う。層分離があれば、

この組み合わせは「混合できない」と記録する。

もし -29°C で層分離がなければ、通常、冷却バスの温度を層分離が観察されるまで一分間に 0.3°C の割合で下げる。最初に層分離を確認した温度が、使用する冷却装置の運転温度の範囲内であれば、R 134a の混合可能温度として記録する。

混合ストックの組成物

上述したように、エステル A は、実質的に 100% の NPG であるアルコールを実質的に 100% の 2-エチルヘキサン酸を含有する酸と反応させることにより得られた。このエステルは 40°C で 8 センチストークの粘度を示した。

上述したように、エステル B は、実質的に 100% の PE を含有するアルコールを実質的に 100% の 2-エチルヘキサン酸である酸と反応させることにより得られた。このエステルは 40°C で 52 センチストークの粘度を示した。

特殊混合エステルの例

上記混合ストックを混合することにより得られた、本発明に係るエステルブレンドの例を表 2 に示す。

表 2 のデータから解るように、この発明のエステルブレンドは広範囲の温度にわたり冷却剤 R 134a と良好な親和性を示すとともに、高い加水分解安定性と低い酸価（遊離酸の濃度を示す）を有する。

加水分解安定性は以下のように測定された。70 gのエステル潤滑剤ベースストックと水分1000 ppmを含む70 gのR134aとを試験管に投入し、密封する。密封した試験管を175℃に加熱し、14日間その温度で保持する。その後、明細書に参考として記載したASTM D-924方法を用いて、加水分解安定性として、生成物の酸価を測定する。

上述のように、エステル潤滑剤の熱安定性を測定するために1,1,1,2-テトラフルオロエタン冷却剤を使用して、高温での密封試験管テストが行われた。実験は以下の工程でおこなわれた。まず、1.5mlのエステル潤滑剤と1.5mlの1,1,1,2-テトラフルオロエタンと鉄、銅、アルミニウムの各1試験片（直径1.7mm、長さ

40mm）とをガラス管内に封入し、その管を175℃で14日間（336時間）加熱した。実験終了後、試験オイルの色変化を測定し、各試験片の状態を観察した。エステル潤滑剤試料の特性と他の試験結果を以下の表に示す。

表2

	E-4159-X	E-4160-X	E-4161-X	E-4162-X	E-4164-X
NPGジ-2-イソヘキサノイト	100	—	78.54	52.76	30.83
PEテトラ-2-イソヘキサノイト	—	100	21.46	47.24	69.17
粘性グレード	8	44	10	15	22
特性					
粘度@100℃,cSt	2.06	6.27	2.46	3.20	4.08
粘度@40℃,cSt	8.01	44.38	10.05	14.92	22.26
VI	22	84	47	62	64
引火、° F	355	485	380	390	410
流動、° F	-95	+30	-90	-75	-70
R134混合性、° F	<-70	-31	<-70	-41.5	-32
加水分解安定性 (最終AV) ¹	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
封入筒最終安定性 ² オイル	未変化	未変化	未変化	未変化	未変化
アルミニウム	未変化	未変化	未変化	未変化	未変化
銅	液上が オレンジ	液上が オレンジ	未変化	未変化	未変化
スチール	青緑	液上黄褐色 液下青緑	未変化	青/緑	液下青/緑 液上薄黄褐色

1…テスト方法：密封管、オイル／R 1 3 4 a、1000ppm、

1 7 5℃、1 4日間

2…1 7 5℃、1 4日間、オイル：R 1 3 4 a（1：1）

本発明の様々な形態を好ましい実施例により示したが、他の種々な実施例が当業者により明らかとなろう。したがって、本発明は実施例に限定されることなく、添付の特許請求の範囲から逸脱することなく変更、変形例が可能である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/08584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : C10M 105/34, 105/38; C09K 5/04

US CL : 252/68; 508/485

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 252/68; 508/485

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
NONE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 5,202,044 (HAGIHARA ET AL) 13 April 1993, Table I (Ester B) and Table 2 (Ester R).	1-17
Y	EP, A, 0,480,479 (KAIMAI ET AL) 15 April 1992, page 2, lines 51-54; page 3, lines 31-39; page 2, line 55 - page 3, line 10; page 4, lines 17-24.	1-17
Y	US, A, 3,309,318 (AYLESWORTH ET AL) 14 March 1967, col. 4, lines 43-55.	1-5
Y,P	US, A, 5,494,597 (KREVALIS, JR. ET AL) 27 February 1996, Abstract.	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 AUGUST 1996

Date of mailing of the international search report

25 SEP 1996

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

CHRISTINE SKANE

Telephone No. (703) 308-0661

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 1 0 N	30:04		
	30:06		
	30:08		
	30:10		
	30:12		
	40:30		

THIS PAGE BLANK (USPTO)